

# 報告

## 産業廃棄物中における有害物質などの簡易分析法に関する研究

安田憲二  
(環境工学部)

### Note

#### Study on Simplified Analytical Method of Harmful Substances in Industrial Wastes

Kenji YASUDA  
(Environmental Engineering Division)

キーワード：蛍光X線，金属類，定量分析，固体廃棄物，液体廃棄物

### 1. はじめに

平成5年12月17日施行となった「特定有害廃棄物等の輸出入等の規制に関する法律」(バーゼル新法)で規制対象となる「慢性毒性」をもつ廃棄物などは、指定された毒性物質の含有率で法適用が判断される。このため、有害金属類等は処理前に含有率を把握しておく必要がある。

これまで、金属類の分析は酸分解等により溶液化した後、原子吸光法およびICP発光分析法などにより行われているが、これらの方法では、①試料の分解に数日を要する②共存元素による妨害を受けやすいなどの問題がある。

そこで、有害金属の含有率チェックを迅速に行う方法を確立するため、蛍光X線を用いた分析方法について基礎的な検討を行った。その結果、若干の知見が得られたので報告する。

### 2. 実験方法

廃油等の液体試料および汚泥、焼却灰、飛灰等の固体試料について分析方法を検討した。

#### 2.1 液体試料の作成

図1に示したように、点滴後に試料が20mmφ以上に広がらないように加工された理学電気工業(株)製のセルロー

スフィルター上に液体試料を一定量(20-100μℓ)滴下し、これを室温で乾燥して分析用試料とした。

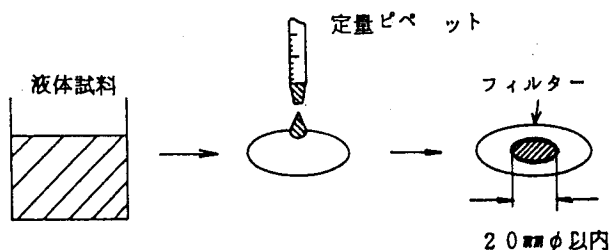


図1 液体試料の作成方法

#### 2.2 固体試料の作成

乾燥機により105℃で約2時間乾燥した後、粉碎機を用いて試料を微粉碎しておよそ200メッシュ以下とし、加圧成型(圧力23.5kg/cm<sup>2</sup>、60秒)により分析試料を作成した。また、内標準法による分析では、微粉碎処理の前に内標準物質を添加した後、同様に試料を作成した。

#### 2.3 検量線の作成

##### 2.3.1 液体試料

標準溶液をフィルター上に滴下し、5段階の濃度試料から検量線を作成した。

2.3.2 固体試料

- 1) 市販されているNBS (NIST1633a, 同1648, 同1649) およびBCR (No.38, 144, 146, 176) の標準粉体試料を使用して検量線を作成した。標準粉体試料の種類は下水汚泥、都市ごみ焼却炉および石炭の飛灰などである。
- 2) 標準粉体中の含有量が少ないAs, Tl, Se, Vなどの金属については、純度99.99%以上の当該金属化合物を用いて検量線を作成した。
- 3) 原子吸光法およびICP発光分析法で含有率を確認した、実際に排出されている固体廃棄物を用いて検量線を作成した。
- 4) 固体試料はバックグラウンド値による影響を強く受けるため、液体試料に比べて検出感度が1/100以下となる。そこで、分析精度を上げる方法としてイットリウム (Y) およびゲルマニウム (Ge) を使用した内標準法により検量線を作成した。
- 5) 内標準法では、試料4gに対して0.04gのYあるいはGeを添加して分析試料を作成した。金属含有量が極めて小さい標準粉体試料NIST688 (Rock)、BCRNo.144 (Sewage Sludge) におけるY、GeのX線強度がそれぞれ500、600 kcpsであったことから、この値をバックグラウンド値として、各分析試料のX線強度比を補正 (ex. Pb/Y×500) した。

また、ここでは回帰直線の式から直接元素濃度が求められるように、X線強度を横軸、元素濃度を縦軸として検量線を作成した。

2.4 マトリックス効果の検討

蛍光X線分析法では、波長が近い金属相互によるマトリックス効果により、分析精度が悪くなることがある。そこで、妨害元素を混入した液体試料を作成し、マトリックス効果について検討した。

2.5 蛍光X線の分析条件

使用した蛍光X線の分析条件は以下のとおり。

機種	理学電気工業 システム3270E
管球	Rh
電圧	50 KV
電流	50 mA
測定時間	60 秒 (一元素あたり)
測定回数	5 回 (一元素あたり)

なお、蛍光X線で分析可能な元素の範囲は<sub>6</sub>C、<sub>8</sub>O、<sub>9</sub>F～<sub>92</sub>Uであり、分析時間は1試料あたり50～60分を要する。

2.6 原子吸光法、ICP発光分析法の測定方法

試料の前処理は、環境庁告示第64号、JIS-K 0102記載の硫酸分解により行った。

原子吸光法では、分析対象金属を全てJIS-K 0102記載のフレイム原子吸光法により行った。また、ICP発光分析法による金属の分析については、YとPdを内標準物質として定量分析を行った。

なお、As, Se, Sbは水素化物発生法による分析を行わなかった。

3. 結果および考察

3.1 検量線について

3.1.1 液体試料

フィルターを用いた蛍光X線分析により、Se, Tl, As, Pb, Ni, Mn, Cuについては0.02mg/ml程度まで定量分析が可能であることが判明した。ただし、Sbは検出感度が低いため、定量下限値は0.04mg/ml程度であった。例として、Se, Tlの検量線をそれぞれ図2、図3に示す。

なお、分析に使用したフィルターにはZnが不純物として含まれていたため、この方法ではZnの定量分析ができなかった。

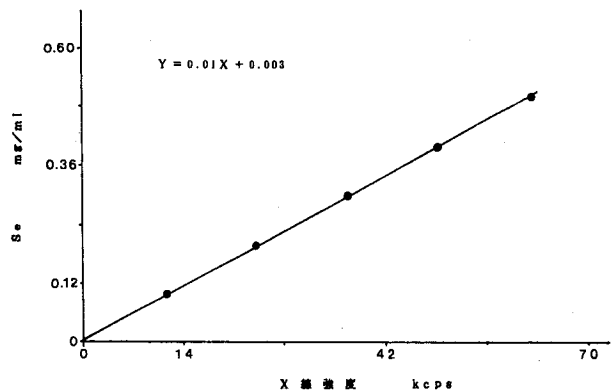


図2 セレンの検量線

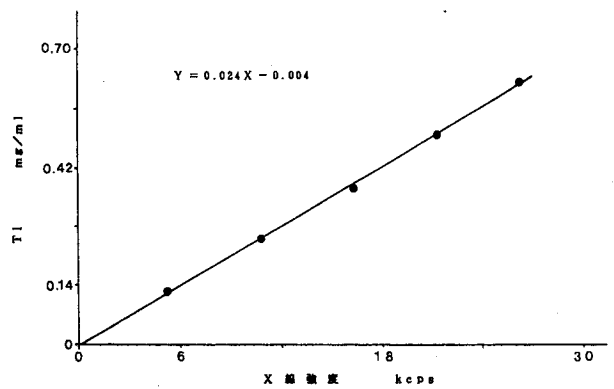


図3 タリウムの検量線

### 3.1.2 固体試料

- 1) 内標準法により検量線を作成した結果、Pb、Ni、Mn、Zn、Cuについては0.2mg/g程度まで定量分析が可能であることが判明した。例として、内標準としてYを使用して作成したPb、Znの検量線をそれぞれ図4、図5に示す。
- 2) ばいじんおよびガラス原料などの固体試料から内標準法で検量線を作成したSbについても、図6に示したように、0.2mg/g程度まで定量可能である。

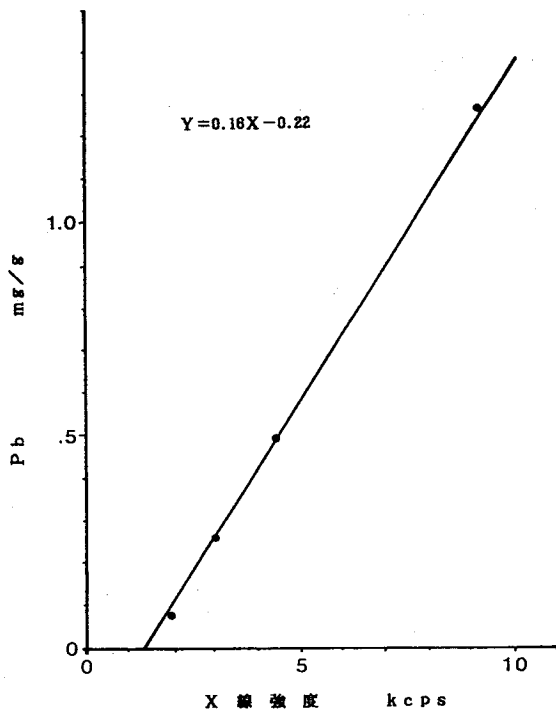


図4 鉛の検量線

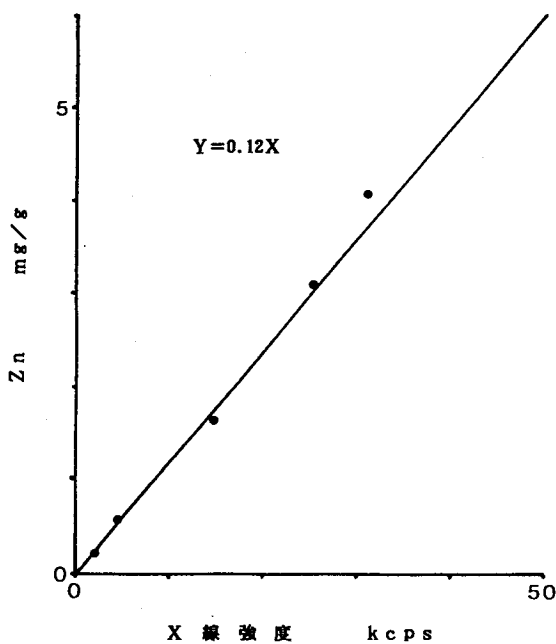


図5 亜鉛の検量線

### 3.2 マトリックス効果について

分析の対象となる金属の中で特にマトリックス効果の影響を受けやすいSn、Cuについて、それぞれ妨害元素Sb、Niを添加した液体試料を用いて検討した。その結果、分析対象金属(20-100μg)に対して5-25倍量の妨害元素が混入している試料でも妨害元素の添加前後で分析元素のX線強度に変化がなく、得られた検量線の相関係数が

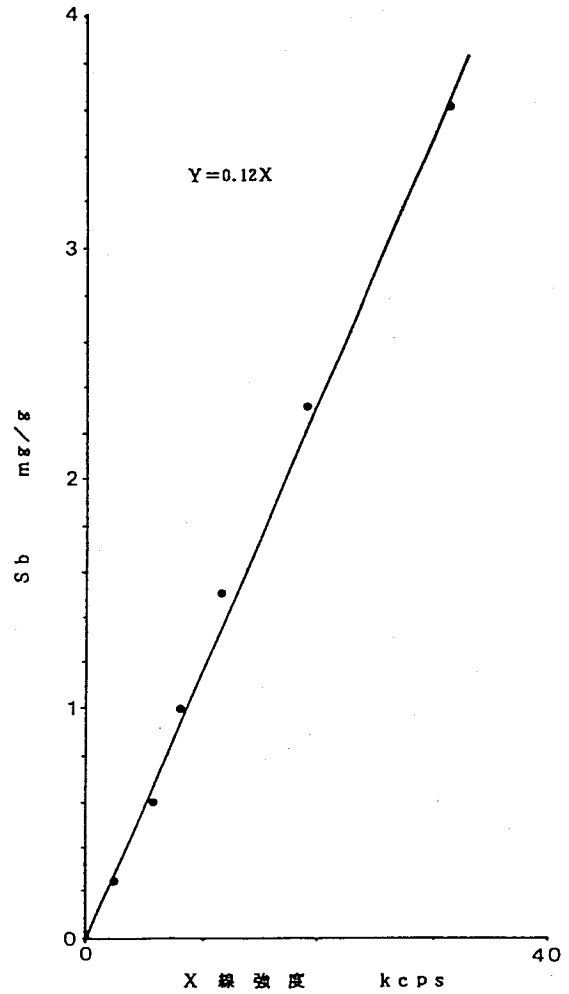


図6 アンチモンの検量線

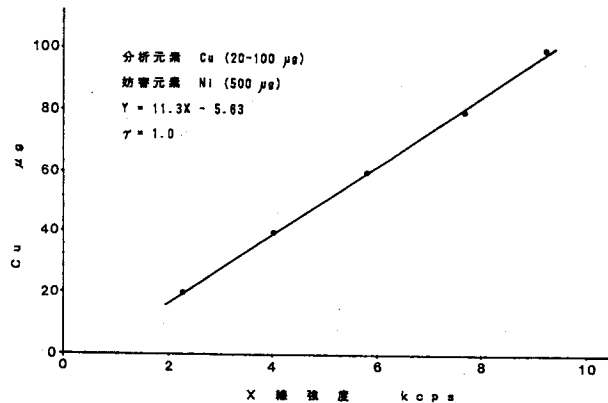


図7 マトリックス効果に関する検討結果

ほぼ1.0であることから、妨害元素によるマトリックス効果を受けないことが判明した。例として、Cuに関する検討結果を図7に示す。

3.3 実際に排出されている産業廃棄物の分析結果

3.3.1 液体試料

廃液および廃油について分析を行った。結果をそれぞれ表1、表2に示す。ここでは、各分析法による測定値を比較するため、原子吸光法およびICP発光分析法による分析値も一緒に示した。分析対象とした液体試料中の金属濃度があまり高くなかったため、検出された金属の種類は限られていたが、3つの方法による測定値は比較

表1 液体試料での各分析法による測定値の比較

試料No	分析法	測定結果 $\mu\text{g/ml}$						
		As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Se
1	蛍光X線	<20	35.7	<20	<20	<20	<40	<20
	原子吸光	<1	40.2	3.0	<1	<1	<1	<1
	発光分光	<1	50.0	3.0	<1	<1	<1	<1
2	蛍光X線	<20	<20	<20	<20	<20	<40	<20
	原子吸光	<1	8.0	<1	<1	7.0	<1	47.3
	発光分光	<1	8.0	<1	<1	<1	<1	65.3
3	蛍光X線	<20	141	<20	<20	125	<40	<20
	原子吸光	<1	143	5.8	9.3	129	<1	<1
	発光分光	<1	152	6.0	9.3	187	<1	<1

表2 廃油での各分析法による測定値の比較

試料No	分析法	測定結果 $\mu\text{g/ml}$						
		As	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Se
4	蛍光X線	<20	<20	<20	<20	30	<40	<20
	原子吸光	<1	<1	24	<1	10	<1	<1
	発光分光	3	<1	76	<1	8	<1	<1
5	蛍光X線	<20	42	43	<20	<20	<40	<20
	原子吸光	<20	30	40	<1	1	<1	<1
	発光分光	<1	25	58	<1	<1	<1	<1
6	蛍光X線	<20	<20	<20	<20	<20	<40	<20
	原子吸光	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1
	発光分光	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1
7	蛍光X線	<20	<20	<20	<20	<20	<40	<20
	原子吸光	<1	7	<1	1	10	<1	<1
	発光分光	3	5	<1	<1	11	<1	<1
8	蛍光X線	<20	50	20	88	68	<40	<20
	原子吸光	<1	25	20	71	25	<1	<1
	発光分光	7	24	26	67	26	<1	<1
9	蛍光X線	<20	<20	<20	<20	28	<40	<20
	原子吸光	<1	<1	<1	<1	6	<1	<1
	発光分光	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1

的によく一致していた。

ただし、廃油試料ではコロイド状に油が分散した物が多かったので、蛍光X線による測定値は廃液試料と比べて他法の測定値とのバラツキが大きかった。

3.3.2 固体試料

1) 内標準としてYを用いた方法で、粉じん、下水汚泥および飛灰などについて分析を行った。結果を表3、表4に示す。含有率が低いSb、Niについては他の方法と測定値が一致しなかったが、0.1% (1mg/g) 以上の含有率がある金属に対しては測定値が比較的良好一致していた。

なお、As、Seについては試料の分析時点で適当な標準物質が入手できず検量線が作成できなかったため、分析項目からはずした。

2) 固体試料について、Y、Geの各内標準における測定値を比較検討した。結果を表5に示す。表5から明らかのように、両内標準における測定値はほぼ同じであった。

表3 固体試料での各分析法による測定値の比較

試料No	分析法	測定結果 mg/g					
		Pb	Zn	Cu	Ni	Mn	Sb
10 <sup>a)</sup>	蛍光X線	4.80	2.62	0.56	<0.2	<0.2	<0.2
	原子吸光	4.78	2.35	0.50	0.03	0.09	N.M
	発光分光	5.46	2.95	0.50	0.01	0.08	<0.02
11 <sup>a)</sup>	蛍光X線	3.75	6.82	1.46	0.26	0.34	0.86
	原子吸光	4.85	7.40	4.19	0.71	0.34	N.M
	発光分光	5.68	10.5	4.30	0.75	0.35	0.10
12 <sup>b)</sup>	蛍光X線	0.27	2.82	<0.2	0.23	22.1	0.62
	原子吸光	0.05	4.19	0.01	0.05	15.8	N.M
	発光分光	0.01	3.64	0.01	0.01	17.8	0.87
13 <sup>b)</sup>	蛍光X線	18.7	1.26	<0.2	<0.2	2.93	1.10
	原子吸光	35.4	1.19	0.01	0.01	3.14	N.M
	発光分光	36.5	1.19	0.01	0.01	3.98	0.60

注) a) 産業廃棄物焼却炉からの燃え殻、b) 無機性汚泥  
N.M-not measured

分析精度については、元素の2θが分析対象金属の2θに近接しているGeのほうがYよりも若干高くなるが、1gあたりの販売価格はY (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用) の160円に対してGeの2,200円(約14倍)と逆転している。

3) 特にSe、SbおよびTlの含有量が多い廃棄物について、蛍光X線、原子吸光法およびICP発光分析法を用いて分析した。その結果、表6に示したように、いずれの試料でも測定値は比較的良好一致していた。

表4 固体試料での各分析法による測定値の比較

試料No	分析法	測定結果 mg/g					
		Pb	Zn	Cu	Ni	Mu	Sb
14 <sup>a)</sup>	蛍光X線	0.26	1.41	0.55	<0.2	0.56	<0.2
	原子吸光	0.10	0.96	0.40	0.04	0.41	N.M
	発光分光	0.05	0.80	0.01	0.01	0.41	<0.02
15 <sup>b)</sup>	蛍光X線	2.37	4.34	2.49	<0.2	0.55	<0.2
	原子吸光	1.11	4.41	0.60	0.03	0.70	N.M
	発光分光	0.40	3.85	0.60	0.04	0.63	<0.02
16 <sup>b)</sup>	蛍光X線	4.67	6.21	0.46	<0.2	0.29	0.72
	原子吸光	6.61	9.09	0.60	0.01	0.46	N.M
	発光分光	5.61	8.61	0.60	0.03	0.40	0.16
17 <sup>b)</sup>	蛍光X線	1.42	4.00	2.68	<0.2	0.57	<0.2
	原子吸光	1.66	4.85	3.96	0.10	0.95	N.M
	発光分光	1.46	4.44	4.03	0.05	0.86	<0.02
18 <sup>b)</sup>	蛍光X線	1.69	5.01	4.55	<0.2	0.87	0.68
	原子吸光	1.61	5.19	5.28	0.05	1.15	N.M
	発光分光	1.13	4.55	5.33	0.06	1.01	0.06
19 <sup>b)</sup>	蛍光X線	0.90	2.24	1.10	<0.2	0.50	<0.2
	原子吸光	0.89	2.21	1.33	0.03	0.74	N.M
	発光分光	0.69	1.94	1.30	0.05	0.65	<0.02

注) a) 下水汚泥、b) 都市ごみ焼却炉の飛灰、N.M-not measured

表5 各内基準における測定値の比較

試料No	内標準	測定結果 mg/g				
		Pb	Zn	Cu	Ni	Mu
10	Y	4.80	2.62	0.56	<0.2	<0.2
	Ge	4.56	2.58	0.56	<0.2	<0.2
11	Y	3.75	6.82	1.46	0.26	0.34
	Ge	3.80	6.96	1.47	0.29	0.35
12	Y	0.27	2.84	<0.2	0.23	22.1
	Ge	0.31	3.13	<0.2	0.35	24.0
13	Y	18.7	1.26	<0.2	<0.2	2.93
	Ge	16.4	1.22	<0.2	<0.2	2.55
14	Y	0.26	1.41	0.55	<0.2	0.56
	Ge	0.25	1.35	0.50	<0.2	0.50
15	Y	2.37	4.34	2.49	<0.2	0.55
	Ge	2.35	4.35	2.42	<0.2	0.55
16	Y	4.67	6.21	0.46	<0.2	0.29
	Ge	5.22	6.93	0.52	<0.2	0.34
17	Y	1.42	4.00	2.68	<0.2	0.57
	Ge	1.54	4.34	2.84	<0.2	0.63
18	Y	1.69	5.01	4.55	<0.2	0.87
	Ge	1.57	4.75	4.19	<0.2	0.82
19	Y	0.90	2.24	1.10	<0.2	0.50
	Ge	0.87	2.24	1.05	<0.2	0.50

表6 各分析法による測定値の比較

試料No	分析元素	測定結果 mg/g			試料の形状等
		蛍光X線	原子吸光	発光分光	
20	Se	1.51	1.50	1.89	研磨粉(固体)
21	Sb	3.38	3.60	3.15	ばいじん(固体)
22	Sb	1.00	0.92	0.64	ガラス原料(固体)
23	Sb	2.20	2.30	1.89	ばいじん(固体)
24	Sb	2.14	1.50	1.58	粉じん(固体)
25	Sb	<0.30	0.25	0.08	ばいじん(固体)
26	Sb	0.60	0.54	0.21	ガラス原料(固体)
27	Sb	599	620	575	粉じん(固体)
28	Tl	74.5	81.4	81.3	ガラス屑(固体)
29	Tl	<0.20	0.31	N.M	研磨粉(固体)
30	Tl	0.15	0.15	0.12	スクラバー水(液体)

注) 固体試料は、硫酸分解により液体試料とした後、分析を行った。N.M-not measured

4) 3回繰り返して作成した固体試料の分析により、試料作成に係わる測定値のばらつきは±5%程度であることが判明した。

#### 4. まとめ

有害金属の含有量チェックを迅速に行う方法として、蛍光X線を用いた分析方法について検討した。その結果、蛍光X線による有害金属の分析方法は、「パーゼル新法」

で指定された有害金属のうち、標準溶液、金属化合物(純度99.99%以上)が入手可能なものについては「慢性毒性」の基準となる含有率0.1%を判定する濃度測定法として有効であることが判明した。

蛍光X線法では迅速に分析できることから、特に廃棄物の受け入れ時におけるスクリーニングテストとして有効であると考えられる。